Ueber

einige Lösungs- und Dissociationswärmen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 11. AUGUST 1897

VON

Siegbert Kantorowicz
aus Berlin.

OPPONENTEN:

Hr. cand. phil. Herrmann Kantorowicz.
- cand. chem. Leo Meyer.
- cand. chem. Wilhelm Böhm.

BERLIN
DRUCK VON E. EBERING
Linkstrasse 16.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0241

M. Planck hat mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Thermodynamik eine allgemeine Bedingung für das Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung aufgefunden.

Die Lösung enthalte beliebig viele Substanzen, und zwar sei die Anzahl der von jeder einzelnen vorhandenen Molekeln

$$n,\ n_1,\ n_2\ \ldots\ n_n$$

Die molekulare Concentration jeder einzelnen Substanz ist gegeben durch den Quotienten aus der Anzahl der von derselben vorhandenen Molekeln dividiert durch die Gesamtzahl der überhaupt vorhandenen Molekeln, so dass wir für die einzelnen Concentrationen die Werte enthalten:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \ldots}$$

$$C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \ldots} \quad \text{u. s. w.}$$

Die Lösung sei so verdünnt, dass sich der gesamte Energieinhalt, sowie das gesamte Volumen als die Summe der einzelnen Energien und der einzelnen Volumina darstellen lassen. Bezeichnen wir also die molekularen Volumina der Bestandteile der Lösung mit $v,\ v_1,\ v_2,\ v_3\ \ldots$, so soll das „Gesamtvolum" der Lösung gegeben sein durch die Summe:

$$V = nv + n_1\ v_1 + n_2\ v_2 + \ldots$$

Bezeichnen wir des weiteren den Energieinhalt je einer Molekel der betreffenden Bestandteile der Lösung mit u, u_1, u_2 . . ., so ist die „Gesamtenergie" der Lösung unserer Voraussetzung nach durch die Summe gegeben:

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \ldots$$

Es betrage des weiteren die Entropie je einer Molekel der Lösungsbestandteile: s, s_1, s_2 . . ., dann ist die Gesamtentropie der Lösung gleich der Summe:

$$S = ns + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \ldots$$

Planck hat nun den Nachweis dafür erbracht, dass es eine Funktion das Druckes, der Temperatur und der Grössen n giebt, welche die Form hat:

$$\Phi = S - \frac{U + p V}{T}$$

$$= n\left(s - \frac{u + p v}{T} - \lg c\right)$$

$$+ n_1\left(s_1 - \frac{u_1 + p v_1}{T} - \lg c_1\right) + \ldots$$

$$= n(\varphi - \lg c) - n_1(\varphi_1 - \lg c_1) + \ldots$$

Die Grössen φ sind nur von der Temperatur und dem Drucke abhängig, dagegen von den Grössen „n" und also auch den Concentrationen der einzelnen Bestandteile volkommen unabhängig.

Das gesamte System erleide nun eine beliebige chemische oder physikalische Veränderung derart, dass die molekulare Anzahl der einzelnen Bestandteile sich um die Grössen:

$$dn,\ dn_1,\ dn_2 \ldots$$

ändert. Setzen wir ferner voraus, dass die Proportion besteht:

$$dn : dn_1 : dn_2 = \nu : \nu_1 : \nu_2 \ldots,$$

so ist nach Planck die Bedingung für das Gleichgewicht gegeben durch die Formel:

$$\nu \lg c + \nu_1 \lg c_1 + \nu_2 \lg c_2 + \ldots = \nu\varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \ldots$$

Wir wollen die Formel auf das Gleichgewicht zwischen einer festen Substanz und ihrer gesättigten Lösung anwenden. Wir müssen unsere Betrachtungen dabei auf schwer lösliche Substanzen beschränken, deren gesättigte Lösungen noch immer hinreichend verdünnt sind, um die Plancksche Formel auf sie anwenden zu können.

Die Concentration der festen Substanz ist, da dieselbe ein System für sich bildet, gleich 1. Demzufolge ist das Gleichgewicht zwischen der festen Substanz und der gesättigten Lösung unabhängig von der Concentration der festen Substanz.

Es betrage die Concentration des Lösungsmittels c, die der gelösten Substanz c_1; es ist dann:

$$\nu \lg c + \nu_1 \lg c_1 = \nu\varphi + \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2.$$

Geht also eine Molekel der schwer löslichen Substanz aus dem festen in den gelösten Zustand über, so ist, da sich die Concentration des Lösungsmittels nicht ändert,

$$\nu = 0 \quad \nu_1 = +1 \quad \nu_2 = -1.$$

Die Bedingung für das Gleichgewicht lautet folglich:

$$\lg c_1 = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Durch Differentiation dieses Ausdrucks nach der Temperatur folgt:

$$\frac{1}{c_1} \frac{\partial c_1}{\partial T} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial T}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left(s - \frac{u + p v}{T}\right) = \frac{u + p v}{T^2}$$

also:

$$\frac{1}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T} = \frac{(u_2 - u_1) + p\,(v_2 - v_1)}{T^2}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung giebt die Vermehrung der Energie bei dem Uebergang einer Molekel fester Substanz aus dem festen in den gelösten Zustand vermehrt um die bei diesem Uebergang geleistete Arbeit. Der Zähler des Bruches auf der rechten Seite der Gleichung giebt also die bei der Auflösung einer Molekel der betreffenden Substanz absorbierte Wärmemenge.

Bezeichnen wir die bei der Auflösung einer Molekel entwickelte Wärmemenge mit Q, so wird:

$$Q = -\frac{T^2}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T}$$

Aus dieser Formel geht hervor, dass für $\frac{\partial c_1}{\partial T} > 0$, also für eine mit steigender Temperatur steigende Löslichkeit $Q < 0$ sein muss. Bei der Auflösung von Substanzen, die bei höherer Temperatur stärker löslich sind als bei niederer Temperatur, wird also Wärme absorbiert und umgekehrt.

Bei der Ableitung dieser Formel war die Voraussetzung gemacht, dass die Substanz durch die Auflösung in Wasser keine Aenderung ihrer Zusammensetzung erleidet. Dies trifft für alle Nichtelektrolyten zu; von den Elektrolyten hingegen wissen wir, dass sie einer mehr oder weniger weitgehenden Dissociation verfallen, sobald man sie in Wasser auflöst.

Die Lösungswärme einer Molekel eines Elektrolyten wird sich daher aus 2 Summanden zusammensetzen: aus der Lösungswärme der Molekel ohne Dissociation vermehrt um die bei der Dissociation absorbierte oder entwickelte Wärmemenge.

Es betrage die Gesamtconcentration des gelösten Elektrolyten c, die Concentration des nicht dissociierten Anteiles c_1, die des in seine Ionen zerfallenen Anteiles c_2; dann ist:

$$c = c_1 + c_2.$$

Die Lösungswärme einer nicht dissociierten Molekel beträgt nach der obigen Ableitung:

$$Q_1 = -\frac{T^2 \partial c_1}{c_1 \partial T}$$

Bezeichnen wir ferner den Aktivitätscoefficienten d. h. den in seine Ionen gespaltenen Bruchteil der gelösten Molekel mit α, die bei der Dissociation einer gelösten Molekel entwickelte Wärmemenge mit Q_2, so erhalten wir für die wirkliche Lösungswärme einer Molekel des Elektrolyten:

$$Q = Q_1 + \alpha Q_2 = -\frac{T^2 \partial c_1}{c_1 \partial T} + \alpha Q_2$$

Die Dissociationswärme Q_2 lässt sich mit Hilfe der Planckschen Gleichgewichtsbedingung für einen binären Elektrolyten leicht berechnen.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen dem nicht dissociierten Anteil des Elektrolyten und den freien Ionen ist:

$$\nu_1 \lg c_1 + \nu_2 \lg c_2 + \nu_3 \lg c_3 = \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \nu_3 \varphi_3,$$

wenn sich die Grössen mit dem Index 1 auf den nicht dissociierten Anteil des gelösten Elektrolyten, die mit

dem Index 2 auf die Kationen, die mit dem Index 3 auf die Anionen beziehen. Zerfällt nun eine Molekel nicht dissociierter Substanz in ihre Ionen, so ist zu setzen:

$$\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = \nu_3 = +1 .$$

Also erhalten wir:

$$\lg c_2 + \lg c_3 - \lg c_1 = \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_1,$$

und da die Concentration der Kationen immer gleich der der Anionen sein muss:

$$2 \lg c_2 - \lg c_1 = \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_1$$

Die Differentiation nach der Temperatur ergiebt:

$$-\frac{\partial c_1}{c_1 \partial T} + \frac{2 \partial c_2}{c_2 \partial T} = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} + \frac{\partial \varphi_3}{\partial T}$$

Nun ist, wie schon abgeleitet:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial T} = \frac{u_1 + p v_1}{T^2} \qquad \frac{\partial \varphi_2}{\partial T} = \frac{u_2 + p v_2}{T^2}$$

$$\frac{\partial \varphi_3}{\partial T} = \frac{u_3 + p v_3}{T^2}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die obige Gleichung erhalten wir:

$$-\frac{1}{c_1} \cdot \frac{\partial c_1}{\partial T} + \frac{2 \partial c_2}{c_2 \partial T} = \frac{(u_3 + u_2 - u_1) + p (v_3 + v_2 - v_1)}{T^2}$$

Der Zähler des Bruches auf der rechten Seite der Gleichung stellt die bei der Spaltung einer nicht dissociierten Molekel in je ein Kation und ein Anion absorbierte Wärmemenge dar. Es beträgt also die Wärmemenge, die bei der Spaltung einer Molekel gelöster Substanz in ihre Ionen entwickelt wird:

$$Q_2 = \frac{T^2 \partial c_1}{c_1 \partial T} - \frac{2 T^2 \partial c_2}{c_2 \partial T}$$

Die gesamte wirkliche Lösungswärme einer Molekel des binären Elektrolyten ergiebt sich demnach zu:

$$Q = -\frac{T^2}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T} + \frac{\alpha T^2}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T} - \frac{2\alpha T^2}{c_2}\frac{\partial c_2}{\partial T}$$

Ersetzen wir α durch seinen Wert $\frac{c_2}{c_1 + c_2}$, so erhalten wir für die Lösungswärme den Ausdruck:

$$Q = -\frac{T^2}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T} + \frac{c_2}{c_1 + c_2}\left\{\frac{T^2}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial T} - \frac{2T^2}{c_2}\frac{\partial c_2}{\partial T}\right\}$$

oder nach einer einfachen Umformung:

$$Q = -\frac{T^2}{c}\left(2\frac{\partial c_2}{\partial T} + \frac{\partial c_1}{\partial T}\right)$$

Durch elektrochemische Untersuchungen ist nun festgestellt worden, dass für schwächer dissociierte Elektrolyte der Quotient aus dem der jeweiligen Verdünnung entsprechenden Leitvermögen dividiert durch die auf unendliche Verdünnung bezügliche Leitfähigkeit dem Dissociationsgrad direkt proportional ist. Wir können demnach setzen:

$$c_2 = \frac{\lambda_v c}{\lambda_\infty}$$

$$c_1 = c\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right) = c\frac{\lambda_\infty - \lambda_v}{\lambda_\infty}$$

Setzen wir diese Werte in die zuletzt erhaltene Formel für die Lösungswärme ein, so ergiebt sich

$$Q = -\frac{T^2}{c}\left(\left(1 + \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)\frac{\partial c}{\partial T} + c\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\left(\frac{1}{\lambda_v}\frac{\partial \lambda_v}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T}\right)\right)$$

Bezüglich dieser Formel ist noch zweierlei zu bemerken. Die molekularen Concentrationen beziehen

sich nicht auf die übliche Einheit des Molekulargewichts ($H_2 = 2$), sondern auf die Einheit:

$H_2 = 242 \cdot 10^{-10}$. Die Wärmemenge Q ferner ist nicht in den üblichen Wärmeeinheiten, sondern in mechanischen Einheiten gemessen. Will man, wie es nach dem Vorschlag von Berthelot in der Thermochemie allgemein bräuchlich ist, die Wärmemenge, die bei der Auflösung eines Grammmolekulargewichtes ($H_2 = 2$) des binären Elektrolyten entwickelt oder absorbiert wird, in Kilogrammkalorieen angeben, so hat man den obigen Ausdruck mit 0,002 zu multiplizieren.

Wir erhalten demnach für die molekulare Lösungswärme des binären Elektrolyten:

$$Q = 0{,}002 \frac{T^2}{c}\left((1+\frac{\lambda v}{\lambda_\infty})\frac{\partial c}{\partial T} + c\frac{\lambda v}{\lambda_\infty}\left(\frac{1}{\lambda v}\frac{\partial \lambda v}{\partial T} - \frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T}\right)\right) \text{ Cal.}$$

II.

Zur Berechnung der Lösungswärmen sind, wie die Gleichung zeigt, die molekularen Leitvermögen der gesättigten Lösungen, sowie diejenigen der unendlich verdünnten Lösungen, ferner die Concentrationen der gesättigten Lösungen zu bestimmen. Ausserdem sind für die Leitvermögen und Concentrationen die Temperaturkoeffizienten zu ermitteln. Werte für die Temperaturkoeffizienten

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} \text{ bez. } \frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T}, \frac{\partial c_s}{\partial T}$$

sind aus Interpolationsformeln von der Form zu erhalten:

$$\lambda = a_1 + b_1 t + c_1 t^2 ,$$
$$c_s = a + bt + c t^2$$

Durch Differentiation nach der Temperatur folgt:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = b_1 + 2 c_1 t$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial T} = b + 2 c t$$

t bezeichnet die Temperatur in Celsiusgraden.

a, b, c, a_1, b_1, c_1 sind aus den bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Zahlen empirisch sich ergebende Constanten. Neben der Interpolationsformel:

$$c_s = a + bt + ct^2$$

hat eine zweite von der Form:

$$c_s = a, + b, t^2$$

zur Berechnung von $\frac{\partial c}{\partial T}$ gedient.

Die molekularen Leitvermögen der gesättigten Lösungen zeigen keine regelmässige Aenderung mit der Temperatur; ich habe daher für

$$\frac{\partial \lambda_v}{\partial T}$$

den für jedes Temperaturinterwall berechneten Quotienten

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{T_2 - T}$$

eingesetzt.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Werte für die Lösungswärmen beziehen sich auf 2 organische Säuren und 4 organische Silbersalze.

Darstellung der Silbersalze.

Die wässrigen Lösungen der betreffenden Säuren wurden mit Natriumhydroxyd oder Ammoniak neutra-

lisiert und die Silbersalze durch Zusatz von Silbernitrat zu diesen neutralen Lösungen gefällt.

Nach ein bis zweimaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser wurde eine Probe des Salzes bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysiert. Die Analyse geschah einfach durch Glühen einer gewogenen Menge des lufttrockenen Salzes bis zur Gewichtsconstanz.

Es ergaben:

1. 0,2097 g hippursauren Silbers:
   0,0791 g Ag oder 37,7%
   während berechnet wurde: 37,76%

2. 0,2165 g phenylessigsauren Silbers:
   0,0957 g Ag oder 44,23%
   während berechnet wurde: 44,4%

3. 0,2345 g benzoesauren Silbers:
   0,1103 g Ag oder 47,05%
   während berechnet wurde: 47,16%

4. 0,2239 g salicylsauren Silbers:
   0,0983 g Ag oder 43,9%
   während berechnet wurde: 44,08%

Bestimmung der Löslichkeit.

In einem circa 200 ccm fassenden Probierkolben wurde die Substanz mit Wasser erwärmt und dann in einem Wasserbade von constanter Temperatur etwa 5 Stunden geschüttelt. Es wurden zur gleichen Zeit 3 Kolben mit derselben Lösung in das Bad eingehängt und bei jeder Temperatur 6 Versuche gemacht.

Die Temperatur des Wasserbades wurde mittelst eines Ostwaldschen Regulators innerhalb weniger Zehntelgrade constant gehalten.

Es war stets ein reichlicher Ueberschuss an fester Substanz in den Kolben, um eine Uebersättigung thunlichst zu vermeiden. Die Lösungen waren beim Einsenken der Kolben in das Wasserbad über dessen Temperatur erwärmt, so dass sich während des Schüttelns feste Substanz in krystallinischem Zustande aus der Lösung ausschied. Mittelst einer ausgewogenen, mit einem Filter aus gehärtetem Papier versehenen Pipette, wurden dann aus den Kolben je 25 ccm entnommen und in Kolben mit destilliertem Wasser (ca. 30—50 ccm) abgelassen. Durch die Verdünnung mit Wasser wurde ein Auskrystallisieren verhindert.

Die Analyse geschah durch Titration. Die Säuren wurden mit $^1/_{20}$ normaler Ammoniakflüssigkeit und Lackmus als Indikator, die Silbersalze nach der Volhardschen Methode mit Rhodanammonium ($^1/_{50}$n) und Eisenalaun als Indikator titriert. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte von mindestens 6 Bestimmungen. Am Kopfe jeder Tabelle befindet sich die Interpolationsformel. t bezeichnet die Temperatur in Grad Celsius. Für die „molekulare Löslichkeit“ d. h. die in einem Liter der gesättigten Lösung enthaltene Anzahl von Molekulargewichten der jeweiligen Substanz in Grammen, sind ausser den beobachteten, auch die nach der Interpolationsformel berechneten Werte angegeben. Die zur Aufstellung der Interpolationsformel benutzten Zahlen sind mit × versehen. Unter $\frac{\partial c_s}{\partial T}$ sind die auf die angegebene Weise berechneten Temperaturcoefficienten aufgeführt. Während bei allen anderen Substanzen Beobachtungen bei 40° und 50° gemacht wurden, musste bei der Phenylessigsäure auf Bestimmungen bei diesen Tem-

peraturen verzichtet werden. Denn da die Säure beim Erwärmen mit Wasser schmilzt, so scheidet sich beim Schütteln der übersättigten Lösung nur ein Teil krystallinisch aus und eine Filtration ist nicht möglich.

Löslichkeitstabellen.

I. Phenylessigsäure.

$$C_s = 0.0592 + 0.001473\,t + 0.0000483\,t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = b_1 + 2c_1 t$

t	beobachtet	berechnet	
0°	0.0592×		0.001473
10-	0.0788×		0.002439
15-	0.0918	0.0922	0.002922
20-	0.1084	0.1080	0.003405
25-	0.1256	0.1262	0.003888
30-	0.1469×		0.004371

II. Hippursäure.

$$C_s = 0.0100 + 0.00015\,t + 0.000012\,t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = b_1 + 2c_1 t$

t	beobachtet	berechnet	
0°	0,0100×		0.00015
10-	0.0127×		0.00039
20-	0.0175	0.0178	0.00063
30-	0.0251	0.0253	0.00087
40-	0.0350	0.0352	0.00111
50-	0.0476×		0.00135

III. Phenylessigsaures Silber.

$$C_s = 0.006795 + 0.000180\,t + 0.00000245\,t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = b_1 + 2c_1 t$

t	beobachtet	berechnet	
10°	0.00884×		0.000229
20-	0.01156	0.011375	0.000278
30-	0.01440×		0.000327
40-	0.01804	0.01792	0.000376
50-	0.02192×		0.000425

IV. Hippursaures Silber.[1]

$$C_s = 0.01355 + 0.0000107\,t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = 2\,bt$

t	beobachtet	berechnet	
10°	0.01471×	0.01471	0.000214
20-	0,01772	0.01783	0.000428
30-	0.02328	0.02318	0.000642
40-	0.03118	0.03067	0.000856
50-	0.04030×		0.001070

V. Benzoesaures Silber.

$$C_s = 0.00896 + 0.0000037\,t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = 2\,bt$

t	beobachtet	berechnet	
10°	0.00925×		0.000074
20-	0.01044	0.01043	0.000148
30-	0.01248	0.01228	0.000222
40-	0.01483	0.01487	0.000296
50-	0.01820×		0.000370

[1] Für die Berechnung von $\frac{\partial c_s}{\partial T}$ der Salze IV, V, VI hat die Formel $C_s = a + bt^2$ gedient.

VI. Salicylsaures Silber.

$$C_s = 0.002838 + 0.000002337\ t^2$$

Moleculare Löslichkeit $\frac{\partial c_s}{\partial T} = 2\ bt$

t	beobachtet	berechnet	
10°	0.00307×	·	0.00004674
20-	0.00376	0.00377	0.00009348
30-	0.00489	0.00494	0.00014022
40-	0.00660	0.00658	0.000187
50-	0.00868		0.000234

Bestimmung der molekularen Leitungsvermögen der gesättigten Lösungen.

Die elektrischen Leitfähigkeiten wurden nach der Methode von Kohlrausch unter Benutzung von Wechselströmen und Telephon ermittelt. Die Einstellungen an der Wheatstoneschen Brücke konnten im allgemeinen scharf gemacht werden.

Als Normalflüssigkeit für die Bestimmung der Kapacität des Widerstandsgefässes, in dem die Messungen ausgeführt wurden, diente eine Essigsäurelösung von 16,6 %, für die Kohlrausch das Leitvermögen ermittelt hat. Die Widerstandskapacität des Gefässes wurde im Laufe der Untersuchung zu wiederholten Malen nachkontroliert.

Die maximale Abweichung betrug 4 %. Zwischen den Grenzen 96×10^{-7} und $100{,}0 \times 10^{-7}$ bewegten sich die Werte für die Widerstandskapacität des Gefässes. — Um ein Auskrystallisieren der gesättigten Lösung in dem Gefässe während der Bestimmung zu verhindern, wurde das Gefäss zuvor in ein mit Rührer und Regulator versehenes Wasserbad gesetzt, das auf die Temperatur der zu untersuchenden Lösung vorgewärmt war. Nach

einiger Zeit, wenn man annehmen konnte, dass sich das vollständige Temperaturgleichgewicht zwischen der Lösung und dem Gefässe hergestellt hatte, wurden dann die Ablesungen ausgeführt. Die Zahlen sind wieder Mittel mehrerer Ablesungen und mehrerer Versuche. Für das salicylsaure Silber habe ich nur für 2 Temperaturen 10^0 und 50^0 genaue Werte für die molekularen Leitungsvermögen der gesättigten Lösungen ermitteln können. Wie die Löslichkeitstabelle zeigt, ist die Concentration dieser Salzlösung ausserordentlich gering, so dass die genaue Bestimmung des Leitvermögens mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. —

Sämtliche angegebenen Zahlen sind die mit 10^7 multiplizierten Werte für die molekulare Leitfähigkeit.

Tabellen der mol. Leitfähigkeit der gesättigten Lösungen.

I. Phenylessigsäure.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv	$\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$ *)
0^0	6.477	0.0228
10-	6.705	0.0228
15-	7.060	0.071
20-	6.646	—0.0828
25-	6.310	—0.0672
30-	6.177	—0.0266

II. Hippursäure.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv	$\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$ *)
0°	27.17	0.539
10-	32.56	0.539
20-	34.22	0.166
30-	33.32	—0.090
40-	32.38	0.094
50-	30.50	—0.188

*) Die Temperaturcoefficienten $\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$ sind, wie oben angegeben, berechnet.

III. Phenylessigsaures Silber.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv	$\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$
10°	61.57	0.55
20-	67.07	0.55
30-	76.90	0.983
40-	81.22	0.432
50-	94.34	1.312

IV. Hippursaures Silber.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv	$\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$
10°	51.79	1.165
20-	63.44	1.165
30-	78.17	1.473
40-	88.47	1.030
50-	102.85	1.438

V. Benzoesaures Silber.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv	$\frac{\partial \lambda v}{\partial T}$
10°	64.67	1.286
20-	77.53	1.286
30-	92.96	1.543
40-	111.80	1.884
50-	114.65	0.285

VI. Salicylsaures Silber.

Moleculare Leitfähigkeit.

t	λv
10°	66.34
50-	138.10

Leitfähigkeitsbestimmung bei unendlich grosser Verdünnung.

Das unendlicher Verdünnung entsprechende Leitvermögen der organischen Säuren wurde mit Hilfe des Kohlrausch'schen Gesetzes ermittelt. Da man die Natronsalze dieser Säuren in $^1/_{1000}$ normaler Lösung als vollkommen dissociiert betrachten kann, so braucht man zu dem molekularen Leitvermögen der Natronsalze in der genannten Verdünnung nur die Differenz der Leitvermögenwerte für Salzsäure und Kochsalz in gleich starker Verdünnung hinzuzufügen, um das Leitvermögen der freien Säure in „unendlicher" Verdünnung zu erhalten. In analoger Weise erhält man den Wert für das Silbersalz bei vollkommener Dissociation. Man hat zu dem für das Natriumsalz in $^1/_{1000}$ n. Lösung erhaltenen Leitfähigkeitswerte nur die Differenz der Werte für das Leitvermögen $^1/_{1000}$ normaler Silber-

nitrat- und $^1/_{1000}$ normaler Natriumnitratlösung zu addieren. Für Silbernitrat und Natriumnitrat benutzte ich Zahlen von Rudolfi[1], die sich in guter Uebereinstimmung mit von Kohlrausch ermittelten befinden.

Mol. Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.

für Silbernitratlösung.		für Natriumnitratlösung.	
t°		t°	
10°	90.33	10°	76.93
20-	112.10	20-	100.01
30-	135.59	30-	124.08
40-	159.40	40-	147.23
50-	184.81	50-	171.42

Leitfähigkeitstabellen für $^1/_{1000}$ n. H Cl. und $^1/_{1000}$ n. Na Cl Lösung.

—

HCl $^1/_{1000}$ normal.

$$\lambda = 241.60 + 5.92\,t - 0.0078\,t^2$$

Moleculares Leitvermögen.

t°	beobachtet	berechnet
0°	241.60×	
10-	300.02×	
15-	338.65	328.65
20-	356.90	356.90
25-	384.78	384.72
30-	412.16	412.18
30-	456.94	465.92
50-	518.10×	

Na Cl $^1/_{1000}$ normal.

$$\lambda = 62 + 1.989\,t + 0.0093\,t^2$$

Moleculares Leitvermögen.

1. Zeitschrift für physik. Chemie 1895.

t°	beobachtet	berechnet
0°	62′	
10-	82.82	
15-	93.90	93.93
20-	105.00	105.50
25-	117.50	117.54
30-	130.02	130.04
40-	156.40	156.48
50-	184.70′	

Moleculare Leitvermögen.

I. $^1/_{1000}$ n. Phenylessigsaures Natrium.

t°	
0°	40.44
10-	54.38
15-	64.60
20-	71.75
25-	80.62
30-	90.03
40-	108.40
50-	130.11

II. $^1/_{1000}$ n. Hippursaures Natrium

t°	
0°	41.78
10-	54.38
20-	71.96
30-	89.87
40-	106.72
50-	127.33

III. $^1/_{1000}$ n. Benzoesaures Natrium.

t°	
10°	53.07
20-	69.61
30-	86.93
40-	105.50
50-	125.54

IV. $^1/_{1000}$ n. Salicylsaures Natrium.

t°	
10°	53.65
20-	70.56
30-	87.77
40-	106.58
50-	126.63

Die nun folgenden Tabellen enthalten die Werte für die mol. Leitfähigkeiten der Säuren und Silbersalze bei unendlich grosser Verdünnung. Jeder Tabelle sind die Interpolationsformeln voraufgesetzt.

I. Phenylessigsäure.

$$\lambda_\infty = 220.04 + 5.3429\,t - 0.00947\,t^2$$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet	$\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} = b + 2ct$
0°	220.04×		5.3429
10-	271.58	272.522	5.1535
15-	299.32	298.05	5.0588
20-	323.15		4.9641
25-	347.90	347.67	4.8694
30-	372.17	371.80	4.7747

II. Hippursäure.

$$\lambda_\infty = 220.04 + 5.2328\,t - 0.00838\,t^2$$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet	$\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} = b - 2ct$
0°	220.04		5.2328
10-	271.58×		5.0652
20-	323.03	321.35	4.8976
30-	371.20	369.48	4.7300
40-	416.20	415.94	4.5624
50-	460.73×		4.3948

III. Phenylessigsaures Silber.

$$\lambda_\infty = 53.975 + 1.278\,t + 0.01025\,t^2$$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet	$\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} = b + 2ct$
10°	67.78×		1.483
20-	83.84	83.64	1.688
30-	101.54×		1.893
40-	120.57	121.50	2.098
50-	143.50×		2.303

IV. Hippursaures Silber.

$\lambda_\infty = 53.132 + 1.393\,t + 0.007175\,t^2$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet	$\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T} = b + 2ct$
10°	67.78×		1.5365
20-	84.05	83.86	1.680
30-	101.38×		1.8235
40-	118.90	120.33	1.967
50-	140.72×		2.111

V. Benzoesaures Silber.

$\lambda_\infty = 53.68 + 1.1725\,t + 0.01065\,t^2$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet	$\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T} = b + 2ct$
10°	66.47×		1.3855
20-	81.70	81.39	1.5985
30-	98.44×		1.8115
40-	117.66	117.62	2.0245
50-	138.93×		2.2375

VI. Salicylsaures Silber

$\lambda_\infty = 54.127 + 1.1859\,t + 0.01064\,t^2$

Moleculares Leitvermögen.

t	gefunden	berechnet
10°	67.05×	
20-	82.65	82.101
30-	99.28×	
40-	118.75	118.59
50-	140.02×	

Der Vergleich obiger Zahlen für das Leitvermögen der gesättigten Lösungen des Silbersalicylats mit den für das maximale Leitvermögen vorstehend mitgeteilten zeigt, wie nah das Silbersalicylat in seiner gesättigten Lösung dem Zustande vollkommener Dissociation ist:

Salicylsaures Silber.

a. Mol. Leitvermögen der gesättigten Lösung.

t 10°	66,34
50°	138,10

b. Mol. Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung.

t 10°	67,05
50°	140,02

Mit Hilfe der angegebenen Zahlen sind die Lösungswärmen der untersuchten Substanzen berechnet worden.

In nachstehenden Tabellen ist unter Q_1 die für die betreffende Temperatur ohne Berücksichtigung der Dissociation berechnete Lösungswärme einer Grammmolekel Substanz, unter Q die mit Berücksichtigung der Dissociation berechnete wahre Lösungswärme angegeben. Um auch für das salicylsaure Silber die wahre Lösungswärme ungefähr berechnen zu können, hat man das molekulare Leitvermögen gleich dem maximalen zu setzen. Wie aus der Gleichung leicht zu ersehen ist, ist dann der Wert der ohne Berücksichtigung der Dissociation berechneten Lösungswärme, mit 2 multipliziert, gleich dem der wahren Lösungswärme.

Tabellen der Lösungswärmen.

I. Phenylessigsäure.

t	Q_1	Q
0°	—3.079	—3.7600
10-	—4.958	—5.019
15-	—5.280	—5.378
20-	—5.393	—5.406
25-	—5.498	—5.518
30-	—5.464	—5.501

II. Hippursäure.

t	Q_1	Q
0°	—2.236	—2.400
10-	—4.919	—5.469
20-	—6.181	—6.648
30-	—6.364	—6.682
40-	—6.214	—6.486
50-	—5.918	—6.154

III. Phenylessigsaures Silber.

t	Q_1	Q
10°	—4.150	—6.034
20-	—4.129	—5.797
30-	—4.170	—6.513
40-	—4.084	—6.675
50-	—4.046	—6.411

IV. Hippursaures Silber.

t	Q_1	Q
10°	—2.330	—4.089
20-	—4.147	—7.067
30-	—5.064	—9.0810
40-	—5.389	—8.685
50-	—5.545	—9.433

V. Benzoesaures Silber.

t	Q_1	Q
10^0	—1.281	—2.378
20-	—2.434	—4.259
30-	—3.266	—6.038
40-	—3.911	—7.560
50-	—4.242	—5.397

VI. Salicylsaures Silber.

t	Q_1	Q annähernd.
10^0	—2.4371	—4.8742
20-	—4.269	—8.538
30-	—5.265	—10.530
40-	—5.584	—11.168
50-	—5.618	—11.236

Es wurde schliesslich noch eine experimentelle Prüfung der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei der Lösung mehrerer Elektrolyte unternommen. Es sei zunächst die Nernstsche Theorie kurz skizziert: Die osmotische Tension eines Elektrolyten in seiner wässrigen Lösung setzt sich aus den „Ionen"-Tensionen zusammen. Fügt man nun zu der gesättigten Lösung eines nicht zu leicht löslichen Körpers eine Substanz, die mit der ersten Substanz ein Ion gemein hat, (ob Anion oder Kation gemeinsam sind, ist irrelevant,) so wird das Gleichgewicht des Systems gestört, es wird die Partialtension der Anionen, bez. Kationen erhöht.

Es wird sonach eine Ausscheidung fester Substanz aus der Lösung so lange stattfinden, bis wieder Gleichgewicht vorhanden ist. Hat man einen sehr wenig dissociierten Körper der gesättigten Lösung eines Salzes hinzugefügt, also etwa Benzoesäure dem Silberbenzoat, so wird indessen keine Aenderung der Löslichkeit ein-

treten: die Benzoesäure wird in einer gesättigten Lösung von Silberbenzoat dieselbe oder nahezu dieselbe Löslichkeit haben, wie in reinem Wasser. Wegen des geringen Dissociationsgrades der Benzoesäure in ihrer wässrigen Lösung ist nämlich in diesem Falle durch Hinzufügung des zweiten Körpers der Partialdruck der Anionen nur ausserordentlich wenig gesteigert worden.

Für eine gesättigte Lösung von salicylsaurem Silber und Salicylsäure war im Sinne der Nernstschen Theorie, entsprechend der bedeutend grösseren Dissociation der Salicylsäure in ihrer gesättigten wässrigen Lösung, eine deutliche Löslichkeitsabnahme der beiden Substanzen gegenüber ihrer Löslichkeit in reinem Wasser zu erwarten. Die Versuche haben denn auch bezüglich des salicylsauren Silbers und der Salicylsäure einerseits, des benzoesauren Silbers und der Benzoesäure andererseits die Nernstsche Theorie vollkommen bestätigt.

Die Analyse der „gemischten" Lösungen wurde in folgender Weise ausgeführt: Nachdem in einer Probe der Silbergehalt durch Titration ermittelt war, wurde in einer zweiten Probe mit titrierter Salzsäure zuerst das Silber gefällt und die Lösung durch Absaugen mittelst eines Filters von Chlorsilber von dem ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt. Der Säuregehalt des Filtrats wurde wieder durch Titration festgestellt und, nach Abzug der zur Fällung des Silbers vorher überschüssig zugesetzten Säuremenge (H Cl), sowie der Säuremenge, die in der gesättigten Lösung vorher an das Silber gebunden war, ergab sich der Gehalt an „freier" Säure in der gemischten, gesättigten Lösung.

Versuche mit Hippursäure und hippursaurem Silber führten zu keinem Resultate: Die Analysen der Lösungen

machten es sehr wahrscheinlich, dass die überschüssig zugesetzte Salzsäure eine Spaltung der Hippursäure in Glycocoll und Benzoesäure bewirkte. Von einer Untersuchung der Phenylessigsäure und des phenylessigsauren Silbers konnte abgesehen werden, weil eine Löslichkeitsverminderung durch die Phenylessigsäure, einen noch schwächeren Elektrolyten als Benzoesäure, von vorn herein ausgeschlossen schien. Es folgen nunmehr die Zahlen für die Löslichkeit von Benzoesäure, benzoesaurem Silber, Salicylsäure, salicylsaurem Silber in wässriger gemischter Lösung und in reinem Wasser.

I. Benzoesaures Silber.

Moleculare Löslichkeit.

t	in reinem Wasser	neben Benzoes.
20°	0.01044	0.01030
30-	0.01248	0.01234
40-	0,01483	0.01451
50-	0.01820	0.01735

II. Bensoesäure.

Moleculare Löslichkeit.

t	in reinem Wasser	neben Silberbenzoat.
20°	0.0239	0.0239
30-	0.0330	0.0324
40-	0.0454	0.0447
50-	0.0646	0.0627

III. Salicylsaures Silber.

Moleculare Löslichkeit.

t	in reinem Wasser	neben Salicylsäure.
20°	0.00376	0.00312
30-	0.00489	0.00352
40-	0.00660	0.00556
50-	0.00868	0.00730

IV. Salicylsäure.

Moleculare Löslichkeit.

t	in reinem Wasser	neben salicylsaurem Silber.
20°	0.0144	0.0137
30-	0.0200	0.0187
40-	0.0292	0.02735
50-	0.0423	0.0408

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde während des Sommer-Semesters 1896 und des Winter-Semesters 1896/97 im zweiten chemischen Institut der kgl. Universität Berlin ausgeführt. Ich bin dem Direktor desselben Herrn Geheimrat Professor Dr. Landolt, sowie Herrn Professor Dr. Jahn für das mir bewiesene Wohlwollen und die mir stets zu teil gewordene liebenswürdige Unterstützung zu herzlichstem Danke verpflichtet.

Thesen.

I.

Der Berthelotsche Satz der grössten Wärmeentwicklung darf keinen Anspruch auf Allgemeingiltigkeit machen.

II.

Es ist wohl zu beachten, dass sämtliche aus der neueren Theorie der Lösungen abgeleiteten Beziehungen nur für verdünnte Lösungen gelten.

III.

Die Einführung eines geregelten Bildungsganges für den wissenschaftlichen Chemiker wäre sehr wünschenswert.

Vita.

Natus sum, Sigbertus Kantorowicz, Berolini die XI mensis Maii a. 1874 patre Ignatio, quem mortuum maxime lugeo, matre Agnesia e gente Platschek.

Fidei addictus sum mosaicae. Maturitatis testimonium a. 1892 adeptus Berolini, Turici Helvetiorum, Fribergi per novem semestria studia philosophica, praecipue chemica, physica, botanica, mathematica persecutus sum. Scholis et exercitationibus interfui virorum praeclarissimorum: Turici, Abeljanz, Dodel, Werner. Fribergi: Baumann †, Willgerodt, Zehnder. Berolini: Bistrzycki, Dziobek, Gabriel, Jahn, Kundt †, Landolt, Liebermann, Paulsen, Schwendener.

Quibus omnibus viris, optime de me meritis, semper gratiam habebo maximam.